

学校编码: 10384
学 号: B200425007

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

电诱导牙釉质表面羟基磷灰石涂层的制备及其机理研究

Study on Preparation and Formation Mechanism of
Hydroxyapatite Coatings on Human Enamel by Electrochemical
Technique

廖 颖 敏

指导教师姓名: 冯 祖 德 教授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2007 年 11 月

论文答辩日期: 2007 年 12 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2007 年 11 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言	1
1.2 牙釉质的结构和理化特性	1
1.2.1 牙齿的结构	1
1.2.2 牙釉质的理化特性	3
1.2.3 牙釉质的组织结构	5
1.2.4 牙釉质的生物学特性和增龄变化	8
1.3 早期釉质龋	9
1.3.1 龋病的病因和类型	9
1.3.2 龋病的预防和治疗	11
1.3.3 早期釉质龋的形成	14
1.3.4 早期釉质龋的防治	15
1.4 羟基磷灰石涂层的电化学制备	17
1.4.1 羟基磷灰石涂层的制备	17
1.4.2 电化学沉积的主要影响因素	19
1.4.3 电化学技术在牙科领域的应用	22
1.4.4 临床应用的安全性评价及可行性	22
1.5 本论文的研究目的和内容	24
参考文献	26
第 2 章 交流阻抗法研究酸性预处理后的牙釉质样品	34
2.1 引言	34
2.2 实验	35
2.2.1 样品的制备	35
2.2.2 酸性预处理	36
2.2.3 测试方法	36
2.3 结果与分析	37
2.4 讨论	45
2.5 本章小结	46
参考文献	47
第 3 章 电诱导牙釉质表面羟基磷灰石涂层制备	49
3.1 引言	49
3.2 实验	50

3.2.1 样品的制备	50
3.2.2 电诱导体系的建立及涂层的制备	50
3.2.3 测试方法	51
3.3 结果与分析	52
3.4 讨论	58
3.5 本章小结	60
参考文献	60
第 4 章 工艺参数对羟基磷灰石涂层的表面形貌、物相和表面物理性能等影响的研究	62
4.1 引言	62
4.2 实验	63
4.2.1 涂层的制备	63
4.2.2 测试方法	63
4.3 工艺参数等对羟基磷灰石涂层的影响	66
4.3.1 初始pH值的影响	66
4.3.2 钙磷物种浓度的影响	69
4.3.3 温度的影响	71
4.3.4 时间的影响	74
4.3.5 电流密度的影响	78
4.4 本章小结	82
参考文献	83
第 5 章 电诱导牙釉质表面羟基磷灰石涂层形成机理的探讨	85
5.1 引言	85
5.2 磷酸钙盐的热力学分析	85
5.2.1 不同温度下各种磷酸钙盐的溶解度常数	87
5.2.2 电诱导温度为 298K时的相关热力学计算	88
5.2.3 电诱导温度为 328K时的相关热力学计算	92
5.2.4 讨论	95
5.3 动力学模型的建立	96
5.3.1 物理模型	97
5.3.2 扩散控制的动力学方程	98
5.3.3 反应速率和电流密度的关系	101
5.3.4 诱导期和温度的关系	102
5.4 动力学方程的实验验证	103
5.4.1 离子的扩散	103
5.4.2 扩散激活能	104
5.4.3 诱导期	106
5.4.4 涂层形成速率	107
5.5 牙釉质表面羟基磷灰石涂层的形成机理	108
5.6 本章小结	111

参考文献	112
第 6 章 结论与展望.....	115
6.1 本研究的主要结论	115
6.2 本研究的创新点	116
6.3 展望	116
攻读博士学位期间发表的论文和专利	117
致 谢	118

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	II
Chapter 1 Preface	1
1.1 Introduction	1
1.2 Structure and Physicochemical Character of Enamel	1
1.2.1 Structure of Tooth	1
1.2.2 Physicochemical Character of Enamel	3
1.2.3 Organic Structure of Enamel	5
1.2.4 Biological Character and Age-related Change of Enamel	8
1.3 Initial Enamel Lesions.....	9
1.3.1 Etiology and Types of Dental Caries	9
1.3.2 Prevention and Treatment of Dental Caries.....	11
1.3.3 Formation of Initial Enamel Lesions	14
1.3.4 Prevention and Treatment of Initial Enamel Lesions	15
1.4 Electrochemical Preparation of Hydroxyapatite Coatings.....	17
1.4.1 Preparation of HA Coatings.....	17
1.4.2 Main Factors in Electrodeposition.....	19
1.4.3 Application of Electrichemical Technique in Dentistry	22
1.4.4 Safety Evaluation and Feasibility of Clinical Application	22
1.5 Objectives and Contents of this Dissertation	24
References.....	26
Chapter 2 EIS Study on Acid Treatment of Human Enamel.....	34
2.1 Introduction	34
2.2 Experiments	35
2.2.1 Preparation of Sample	35
2.2.2 Preparation of Acid Solution	36
2.2.3 Testing Methods.....	36
2.3 Results.....	37
2.4 Discussions.....	45
2.5 Conclusions	46
References.....	47
Chapter 3 Preparation of Hydroxyapatite Coatings on Human Enamel by Electrochemical Technique	49
3.1 Introduction	49

3.2 Experiments.....	50
3.2.1 Preparation of Sample.....	50
3.2.2 Foundation of Electrochemical System and Preparation of Coatings	50
3.2.3 Testing Methods.....	51
3.3 Results	52
3.4 Discussions.....	58
3.5 Conclusions.....	60
References.....	60
 Chapter 4 Study on Effects of Process Prameters on Morphology, Compositon and Physicalchemical Character of Hydroxyapatite	
Coatings.....	62
4.1 Introduction.....	62
4.2 Experiments.....	63
4.2.1 Preparation of Coatings	63
4.2.2 Testing Methods.....	63
4.3 Effects of Process Prameters on Hydroxapatite Coatings.....	66
4.3.1 Effect of Initial pH Value.....	66
4.3.2 Effect of Concentrations of Calcium and Phosphorus Species.....	69
4.3.3 Effect of Temperature	71
4.3.4 Effect of Time	74
4.3.5 Effect of Current Density.....	78
4.4 Conclusions.....	82
References.....	83
 Chapter 5 Study on Formation Mechenism of Hydroxyapatite	
Coatings on Enamel by Electrochemical Technique.....	85
5.1 Instruction	85
5.2 Thermodynamic Analysis of Calcium Phosphate	85
5.2.1 Solubility Product Constant of Various Calcium Phosphate at Different Temperature	87
5.2.2 Related Thermodynamic Calculation at 298K.....	88
5.2.3 Related Thermodynamic Calculation at 328K.....	92
5.2.4 Discussions	96
5.3 Establishment of Kinetics Model.....	96
5.3.1 Physical Model	97
5.3.2 Kinetics Equation of Diffused Control	98
5.3.3 Relationship between Kinetic Reaction Rate and Current Density	101
5.3.4 Relationship between Induction Period and Temperature	102
5.4 Experimental Verification of Dynamic Equation.....	103
5.4.1 Ion Diffusion.....	103

5.4.2 Diffusion Activation Energy	104
5.4.3 Induction Period	106
5.4.4 Formation Rate of Coatings.....	107
5.5 Eletrochemical Mechanism of Hydroxyapatite Coatings	108
5.6 Conclusions	111
References.....	112
Chapter 6 Conclusions and Outlook	115
6.1 Main Conclusions of this Dissertation	115
6.2 Innovations of this Dissertation.....	116
6.3 Outlook	116
Publications of Papers and Patent during the Study for Doctor	
Degree	117
Acknowledgements.....	118

摘要

龋损的早期是施行龋病防治的有效阶段，因而本研究建立了电诱导体系，利用电化学的方法在有人工早期龋损的牙釉质表面制备羟基磷灰石（HA）涂层。此涂层与牙釉质基底结合紧密，且具有与健康牙釉质相近的维氏显微硬度和较高的抗菌性能，从而实现对早期釉质龋进行快速、有效的修复。

本文综合分析了电诱导体系中影响牙釉质表面所形成涂层的表面形貌、物相以及表面物理性能的各种因素，如电解液的初始 pH 值、钙磷物种的浓度、体系的温度、时间和电流密度等；并从热力学理论计算出发，提出了相应的电诱导牙釉质表面 HA 涂层形成过程的模型，建立了受扩散过程控制的动力学方程，并设计了相应的实验进行验证；进而在热力学和动力学分析的基础上，探讨了电诱导牙釉质表面 HA 涂层的形成机理。

实验结果显示应用交流阻抗法可有效判定离体牙釉质的龋坏程度。酸性预处理可获得人工早期釉质龋，并提高牙釉质样品表面的亲水性，从而有利于诱导 HA 涂层的形成。当电解液初始 pH 为 6、温度为 328K、电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，涂层中 HA 晶体在（002）上的择优取向度接近于天然牙釉质中的。升高温度和降低钙磷物种的浓度可使 HA 晶粒尺寸单调减小，样品表面致密化。通过动力学分析证实 HA 涂层的形成速率主要由溶液中的离子向阴极表面扩散所控制，存在的诱导期随着温度的升高而缩短。阐明电诱导牙釉质表面 HA 涂层形成需要的两个重要步骤分别为阴极近表面的析氢反应和 HA 晶体的形成。

研究表明，电诱导 HA 涂层在牙釉质表面的形成是修复早期牙釉质龋的一种比较新颖的方法，对于在临床上快速、有效地防治早期釉质龋具有重要的意义。

关键词：羟基磷灰石；电化学技术；早期釉质龋

Abstract

The early stage of caries was the effective stage for preventing and treating the caries. In this study, an electrochemical system was founded. Electrochemical technique was adopted to prepare hydroxyapatite coatings on human enamel that had artificial initial enamel lesions. The hydroxyapatite coatings could tightly combine to the enamel surfaces and exhibited a strong resemblance to the sound human enamel in Vickers micro-hardness. Also, the antibacterial activities of the enamel surfaces were improved. Then the initial enamel lesions were prevented and restored rapidly and effectively.

Effects of process parameters (such as the initial pH value of electrolyte, concentration of calcium and phosphorus species, temperature of the system, time, current density, etc.) on morphology, composition and physicochemical character of hydroxyapatite coatings were analyzed synthetically in this study. Thermodynamic calculations were carried out, and a model that was corresponding to the formation of hydroxyapatite coatings on enamel surface by electrochemical technique was proposed. Then the kinetic equations governed by the diffusion process were presented and confirmed by the relative studies that were carried out. Eventually, the possible mechanism was proposed based on the thermodynamic and kinetic analysis.

The results showed that the degree of caries could be judged effectively using electrochemical impedance spectroscopy techniques. After acid treatment, initial enamel lesions could be gained and the hydrophilicity of the samples was improved. These were helpful for the preparation of coatings. In addition, the preferential (002) orientation showed a similar value in the comparison between the sound enamel and hydroxyapatite coatings that were prepared with the current density of $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ at 328K when the initial pH value was 6. The dimension of hydroxyapatite crystal decrease significantly upon the increasing temperature and the decreasing concentrations of calcium and phosphorus species, then the surface became smooth. It

was indicated that the growth rate of hydroxyapatite coating was mainly controlled by the diffusion of ions towards to the cathode. An induction period was existed during the hydroxyapatite precipitation, which showed a decrease upon increasing temperature. Two important steps, hydrogen evolution reaction and formation of hydroxyapatite precipitation, were contained in the formations of the hydroxyapatite coatings on human enamel surface by electrochemical technique.

In conclusion, it was a novel method to restore the initial enamel lesions by preparing hydroxyapatite coatings on human enamel using electrochemical technique. And it was significant to prevent and restore the initial enamel lesions rapidly and effectively in clinic.

Keywords: Hydroxyapatite; Electricalchemical technique; Initial enamel lesions.

厦门大学博硕士论文摘要库

第1章 绪论

1.1 引言

牙齿作为一个相对独立的组织器官在机体中发挥着重要作用，其组织形态学结构特点保证它发挥着咀嚼等的正常功能。由于牙齿所处的特殊环境和行使的功能，其终身都有受到损坏或侵袭的可能，易导致龋病、磨损、牙折等等。世界卫生组织制定的口腔健康标准是牙齿清洁、无龋齿、无疼痛感、牙龈颜色正常且无出血现象。在中国，达到这些标准的人很少。2005年中华口腔学会全国第三次口腔流行病学调查的结果显示，中国人的龋病、牙周病等口腔疾病患病率高达97.6%，几乎人人都有牙病。世界卫生组织已将口腔疾病（主要指龋病和牙周病）、癌症和心血管病并列为当代危害人类健康的三大疾病。

龋病也叫龋齿，俗称“虫牙”，它是一种由口腔中多种因素复合作用所导致的牙齿硬组织进行性病损，表现为无机质的脱矿和有机质的分解，随着病程的发展由色泽变化到形成实质性病损。它不仅发病率高，而且分布广。随着我国的饮食结构和习惯发生的变化（食物从粗糙走向精细，糖类食物增加），龋齿发病率不断上升。根据2003年家庭健康询问调查显示，我国家庭成员患龋率为52.05%，龋齿均数为1.76[1]，有的地方高达90%甚至100%。随着社会的进步，人们生活水平的提高，龋病的预防和早期治疗越来越受到重视。

本章着重介绍牙釉质的结构和理化性质，并通过综述早期牙釉质龋的形成和修复，以及一些羟基磷灰石涂层的电化学制备方法，从而引出本研究的主要目的和内容。

1.2 牙釉质的结构和理化特性

1.2.1 牙齿的结构

牙齿由牙釉质、牙本质、牙骨质和牙髓四部分组成，而牙龈、牙周膜和牙槽骨三部分则属于牙周组织，其主要功能是保护和支持牙齿，使其固位于牙槽窝内，承担咀嚼力量（图1.1）。

牙釉质来源于外胚层，是覆盖于牙齿冠部的组织，半透明状，其颜色与牙

釉质的钙化程度有关，通常呈乳白色；它是由无数密集的釉柱和少量柱间质组合而成，无机盐约占 96%，其中主要成分是羟基磷灰石，有机物成分仅占很少量。它是人体中最硬的组织，是牙齿形式咀嚼功能的主要部位，对牙体组织的其他部分有直接的保护作用。

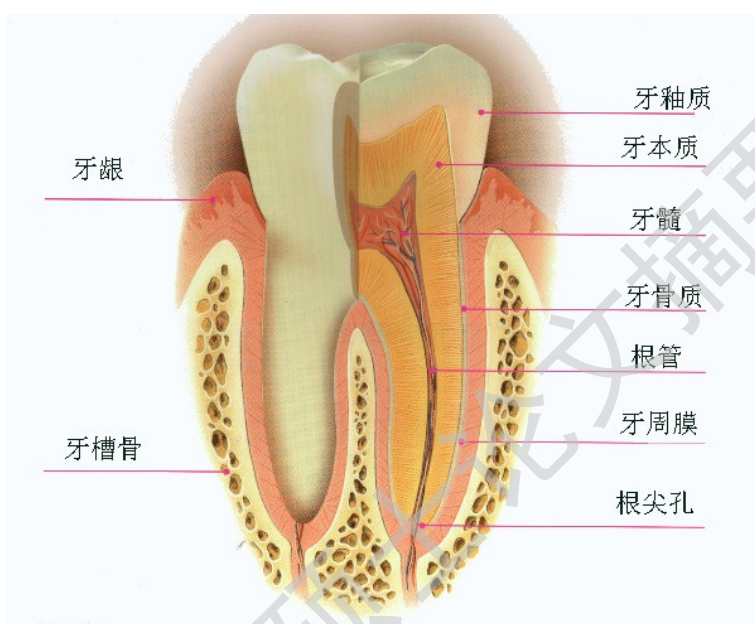


图 1.1 牙齿的结构

牙本质是构成牙齿的主体部分，位于牙釉质和牙骨质的内层，色淡黄，钙化程度和硬度比釉质低，比骨组织稍高，其中央的髓腔内充满牙髓组织；它由基质和牙本质小管组成，牙本质小管中有来自造牙本质细胞的细胞突，藉以进行营养代谢；无机盐类约 70%，主要为羟基磷灰石；有机物约占 30%，主要是胶原蛋白。

牙骨质是包绕在牙根表面的一薄层骨样组织；色淡黄，硬度和骨相似，在牙颈部较薄，在根尖和磨牙根分叉处较厚；其营养主要来自牙周膜，并借牙周膜纤维与牙槽骨紧密相接。由于牙根部炎症的激惹，牙骨质可以发生吸收或增生，甚或与周围骨组织呈骨性粘连。

牙髓组织位于牙齿内部的牙髓腔内，它的外形与牙体形态大致相似，牙冠部髓腔较大，称髓室；牙根部髓腔较细小，称根管；根尖部有小孔，称根尖孔。牙髓组织主要包含神经、血管，淋巴和结缔组织，还有排列在牙髓外周的造牙

本质细胞，其作用是造牙本质。当牙冠某一部位有龋或其它病损时，可在相应的髓腔内壁形成一层牙本质，称为修复性牙本质，以补偿该部的牙冠厚度，即为牙髓的保护性反应。

牙龈是附着在牙颈和牙槽突部分的粘膜组织，呈粉红色，有光泽，质坚韧；牙龈边缘称为龈缘，正常呈月牙形；龈缘与牙颈之间的小沟称龈沟，正常龈沟深约 1~2mm；两邻牙之间的牙龈突起称龈乳突。牙周膜由致密结缔组织所构成，多数纤维排列成束，纤维的一端埋于牙骨质内，另一端则埋于牙槽窝骨壁里，使牙齿固位于牙槽窝内；牙周膜内有神经、血管、淋巴和上皮细。牙槽骨是颌骨包绕牙根的部分，藉牙周膜与牙根紧密相连。牙根所在的骨窝称牙槽窝。牙槽骨和牙周膜都有支持和固定牙齿的作用。

近代观点认为，从胚胎学、组织学及生理学等方面考虑，牙本质和牙髓之间有着极为密切的关系，可视为一个组织或器官，称为牙髓-牙本质器官。从胚胎和组织学方面看，二者均由外间质牙乳头衍生而来，而且在牙本质矿化形成以后，还有牙髓中的造牙本质细胞突起延伸入牙本质小管，而突起中所含细胞浆占造牙本质细胞的 3/4，牙本质是牙髓细胞分化成熟的最终产物、构成其外周矿化部分。从生理学角度，牙本质对牙髓保护作用，而其活力又得自牙髓，一旦牙本质暴露、遭受外界刺激或损伤时，无论其来源、轻重、性质如何，牙髓均将发生相应的应答反应。因此，可以认为牙髓系由矿化与未矿化二部分构成，矿化部分即牙本质，二者实质上是作为一个整体而对外界刺激产生反应，在牙本质上进行的任何预备均系对牙髓外围组织的直接损伤，这一概念对临床有重要意义。

1.2.2 牙釉质的理化特性

(1) 物理特性[2]

牙釉质的颜色与其矿化程度有关，矿化程度越高，釉质的透明度越大，牙本质的黄色则易于透过釉质表现出来。因此，釉质的颜色是由于其透明度的差异所表现出来的，一般介于乳白色与淡黄色之间。乳白色表明釉质的矿化程度低、透明度差，反之则表现为淡黄色。牙釉质在不同部位其厚度不同：如在前磨牙和磨牙的牙尖部，釉质最厚达 2~2.5mm；而在牙颈部，釉质却薄如刀刃。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库